

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/015151 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 14/00, C23C 22/56

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/001213

(22) 国際出願日: 2003年2月6日 (06.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-229433 2002年8月7日 (07.08.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒651-8585 兵庫県 神戸市中央区 脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 阪下 真司 (SAKASHITA,Shinji) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県 神戸市西区 高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 屋敷 貴司 (YASHIKI,Takashi) [JP/JP]; 〒541-0051 大阪府 大阪市中央区 備後町4丁目1番3号 株式会社神戸製鋼所大阪支社内 Osaka (JP). 松門 克浩 (MATSKADO,Katsuhiko) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県 神戸市西区 高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP). 中山 武典 (NAKAYAMA,Takenori) [JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県 神戸市西区 高塚台1丁目

5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 小谷 悅司, 外 (KOTANI,Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号ニーチメンビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

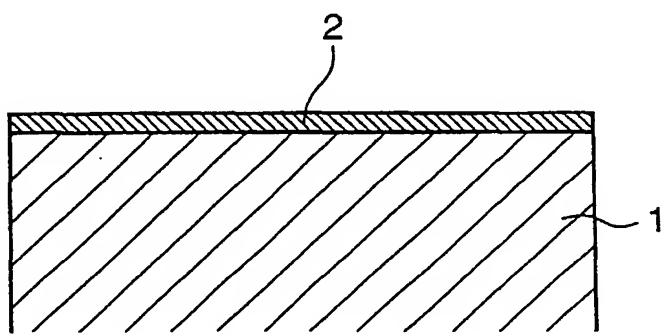
添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: TITANIUM ALLOYS EXCELLENT IN HYDROGEN ABSORPTION-RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐水素吸収性に優れたチタン合金材



(57) Abstract: A titanium alloy scarcely undergoing brittling caused by hydrogen even in case of being used under hydrogen-absorbing conditions. This alloy comprises a Ti-Al alloy composed of from 0.50 to 3.0% of Al with the balance of Ti together with unavoidable contaminants. A Ti-Al alloy material excellent in hydrogen absorption-resistance wherein an oxidized film of 1.0 to 100 nm in thickness is formed on a bulk made of a Ti-Al alloy satisfying the chemical composition as described above, and, further, a concentrated Al layer having an Al concentration of 0.8 to 25% higher by 0.3% or more than the bulk is optionally formed between the bulk and the oxidized film.

WO 2004/015151 A1

(57) 要約: 水素吸収環境下で使用した場合でも水素脆化を起こし難いチタン合金材であり、Al: 0.50~3.0%、残部Tiおよび不可避的不純物からなるTi-Al合金によって構成される。また、上記化学組成を満たすTi-Al合金からなるバルク部の上に、厚さが1.0~100nmの酸化皮膜が形成され、或いは更に、前記バルク部と酸化皮膜の間に、Al濃度がバルク部より0.3%以上高く、且つAl濃度が0.8~25%であるAl濃縮層が形成されている、耐水素吸収性に優れたTi-Al合金材を開示する。

明 細 書

耐水素吸収性に優れたチタン合金材

技術分野

本発明は、水素吸収により脆性破壊が生じる恐れがある環境において使用されるチタン合金材に関し、具体的には酸溶液、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス、炭酸ガスなどを用いる各種化学プラント、海水淡水化プラント、給水加熱器、復水器などの熱交換器や各種配管などに好適に用いられるチタン合金材に関するものである。

背景技術

純チタンあるいはチタン合金（以下、単にチタン合金ということがある）は、海水などの塩化物を含む環境をはじめ、様々な腐食環境において優れた耐食性を有することから、各種化学プラントや海水淡水化プラントなどにおいて多くの需要がある。しかし、チタンは水素との親和力が大きいことから、使用環境によっては多量の水素を吸収する。例えば、海水淡水化プラントの熱交換器チューブにチタン合金を使用する際には、チタン合金と接触する鋼材の腐食を防止するため電気防食（カソード防食）を施すことがあるが、そうすると、チタン合金によって形成された部材の電極電位が水素発生電位以下となるため、発生した水素がチタン合金部材に吸収される。

チタン合金が水素を吸収し易い環境としては、上記の様な熱交換器用チューブのほか、非酸化性酸溶液環境、石油精製プラント

などの硫化水素雰囲気、発電プラントのタービンプレート等の高温水蒸気雰囲気、化学プラントなどの高温水素ガス雰囲気などが挙げられる。

また、チタン合金材と鉄鋼材とが接触している場合、鉄鋼材の腐食によって水素が発生すると、チタン合金材はこの水素を吸収して脆化する。チタン合金が水素を吸収すると、脆弱な水素化物がチタン合金中に形成され、この様な水素化物の形成量が多くなると、当該チタン合金によって形成された部材は、設計応力以下の小さな外力が作用しただけでも破壊（水素脆化割れ）する。

こうした水素吸収に伴う脆化の問題から、上記の様な水素吸収が起こり得る環境下では、構造部材の素材としてチタン合金の使用は敬遠されているのが実情である。

チタン合金の水素吸収に起因する脆化防止技術としては、例えば、日本海水学会第44巻第3号や防食技術Vol. 28, p 490 (1979) 等に示されている様に、チタン合金を大気酸化処理することによって水素吸収を抑制する法が知られている。即ち、大気酸化処理によってチタン合金の表面に酸化皮膜を形成しておくと、該酸化皮膜が水素の拡散障壁として作用し、環境から合金中への水素の侵入が抑制されるのである。

また、特許第2824174号や、特開平7-3364号公報には、炭化チタン、窒化チタンもしくは炭・窒化チタンの被覆面積率を1.0%以下とすることにより、水素の侵入を抑制する技術も知られている。即ちチタン合金材の表面には、圧延や焼鈍などの製造工程で、炭化チタン、窒化チタンもしくは炭・窒化チタンが不可避的に形成される。特許公報第2824174号に記載の技術は、チタン合金の水素吸収速度を増大させる上記炭・窒化チタンの量を少なくすることによって、水素吸収を抑制するものである。

また上記の様にチタン合金部材を大気酸化処理することにより、水素の拡散障壁として作用する酸化皮膜を表面に形成させれば、チタンの水素吸収はある程度抑制できる。しかし構造部材として実用化する際には、施工時などで他材との接触や衝突などが避け難いため、チタン合金材の表面に形成された大気酸化皮膜に傷が付いたり、剥離したりする。この様な傷付きや剥離が生じると、その部分では水素の侵入が容易になるため、実験室等において理想的な状態で大気酸化皮膜を形成したチタン合金材に比べると、実用部材の水素吸収抑制効果は小さい。

また、炭・窒化チタンの表面被覆量を少なくすることによっても、チタン合金の水素吸収はある程度抑制できる。しかし、チタン合金自体が水素との親和力が大きいため、水素吸収を加速する表面の炭・窒化チタン量を低減したとしても、満足のいく水素吸収抑制効果を得ることはできない。また、チタンは炭素や窒素との親和力も大きいので、製造工程で形成された表面の炭・窒化チタンを十分に除去したとしても、その後で表面に炭・窒化チタンが形成され、水素吸収量を増大させることもある。

一方、チタン合金を熱交換器用チューブや各種化学装置部品の素材として使用する際には、J I S 2種の純チタンと同レベルの冷間加工性が要求される。

本発明は、上記の様な事情に鑑みてなされたものであり、水素吸収を起こし易い環境においても脆性破壊の恐れなく使用することができ、且つ、純チタンと同等の冷間加工性を有するチタン合金材を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、チタンの水素吸収特性について研究したところ、

① Ti - Al 系合金内の水素拡散は純Ti内の水素拡散に比べて遅く、従って、純Tiに特定量のAlを添加すれば、当該Ti合金内の水素拡散速度が抑えられ、水素吸収が抑制されること、しかも、②チタン合金の表面に水素拡散抑制層を形成すれば、Ti - Al系合金の耐水素吸収特性が大幅に高められる、との着想を得、本発明を完成するに至った。

即ち本発明のチタン合金材は、水素吸収環境下で用いられる構造部材の素材として用いられるチタン合金材であって、Al : 0.50 ~ 3.0%（以下、化学成分の場合は全てmass%を表わす）を含み、残部Tiおよび不可避的不純物からなるTi - Al合金によって構成される。該Ti - Al合金内に不純物として混入することのあるFe、Mo、Ni、NbおよびMnの各含有量は、Fe : 0.15%以下、Mo : 0.10%未満、Ni : 0.20%未満、Nb : 1.0%未満、Mn : 1.0%未満に夫々抑えることが好ましい。

本発明に係るチタン合金材の好ましい実施形態としては、上述した好ましい化学組成を満たすTi - Al合金によって形成されたバルク部と、その上に被覆された酸化皮膜とからなり、該酸化皮膜の好ましい厚さは1.0 ~ 100 nmの範囲である。この場合、該酸化皮膜はその50%以上が結晶質酸化物で形成されることが好ましい。また、前記バルク部と酸化皮膜との間、あるいは前記バルク部の上に、Al濃度がバルク部のAl濃度より0.3%以上高く且つ0.8 ~ 25%の範囲に収まるAl濃縮層が一体的に形成されたものは、一段と優れた耐水素吸収性を發揮するので好ましい。このAl濃縮層は、0.10 ~ 30 μmの厚さで形成することが好ましい。

本発明のチタン合金材は、酸溶液や、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス等が存在する環境、あるいは電気防食が施された環

境の如く、水素吸収を起こし易い環境において優れた耐水素吸収性を発揮し、特に鉄鋼材料と接触した状態で用いられる用途においても、優れた耐水素吸収特性を示す。

図面の簡単な説明

図1は、Ti-A12元系合金におけるA1含有量が冷間加工性に及ぼす影響を示すグラフ、図2は、表面に酸化皮膜が形成されたチタン合金材の断面模式図、図3は、A1濃縮層と酸化皮膜を有するチタン合金材の断面模式図である。

- 1：バルク部
- 2：酸化皮膜
- 3：A1濃縮層

発明を実施するための最良の形態

本発明のチタン合金材は、A1：0.50～3.0%を含み、残部が実質的にTiと不可避的不純物からなるTi-A1合金によって構成される。

合金元素としてA1を添加したチタン合金が優れた耐水素吸収性を示すのは、Ti-A1合金内での水素の拡散速度が純Tiに比較して非常に小さいためと考えられる。Ti-A1合金内での水素の拡散速度は、A1含有量が多くなるほど小さくなり、A1含有量が0.50%未満では、水素の拡散速度が十分に遅くならず、十分な水素吸収抑制効果が得られなくなる。このため、A1含有量の下限は0.50%と定めた。好ましくは1.0%以上とするのがよい。

一方、A1含有量が多くなり過ぎると、冷間圧延時に耳割れが

発生し易くなるなど、冷間加工性が著しく低下する。圧下率 7.5 %で冷間圧延を行う場合、Al 含有量が 2.5 ~ 3.0 %の範囲であれば、耳割れが発生したとしても微小であるため容易に除去できる、Al 含有量が 3.0 %を超えると耳割れは非常に大きくなり、その除去が困難になると共に、生産性も著しく低下する。よって、Al 含有量は 3.0 %以下に抑えるべきであり、好ましくは 2.5 %以下に抑えるのがよい。

なお、冷間圧延時の圧下率で最低限 7.5 %を確保することができれば、現在溶接チタン管として汎用される JIS 2 種の純チタンと同様の工程で薄板状に加工することができる。

図 1 は、Ti-Al 2 元系合金における Al 含有量が冷間圧延性に及ぼす影響を示したもので、冷間圧延で耳割れが発生する直前の圧下率（限界圧下率）をグラフ化して示したものである。この実験では、圧下率の上限を 7.5 %とした。

図 1 からも明らかな様に、Al 含有量が 2 ~ 2.3 %以下の領域では、7.5 %の圧下率で冷間圧延を行ったときでも耳割れは発生せず、十分な圧延性が保証されることがわかる。ところが Al 含有量が 2.5 %を超えると、明らかに限界圧下率の低下が認められる様になり、5.0 %を超えると、耳割ればかりではなく板幅全体にわたってクラックが発生する。また、Al 含有量が 2.5 %超、3.0 %以下である場合には、耳割れが発生するために生産性は低下するが、その耳割れは、板エッジの近傍に止まる程度の軽微なものであるため、薄板や溶接チタン管への加工は十分に行うことができる。

本発明に係る Ti-Al 合金において、Fe、Mo、Ni、Nb、Mnなどの不純物元素は少ないに越したことはないが、本発明では、Fe : 0.20 %程度以下、Mo : 0.15 %程度以下、Ni : 0.25 %程度以下、Nb : 1.1 %程度以下、Mn : 1.

1 % 程度以下は許容される。しかし、好ましくは、Fe : 0. 15 % 以下、Mo : 0. 10 % 未満、Ni : 0. 20 % 未満、Nb : 1. 0 % 未満、Mn : 1. 0 % 未満に抑えるのがよい。

ちなみに上記Feは、チタン合金の水素吸収量を増加させるばかりでなく、耐食性も劣化させる。しかも、Fe含有量が0. 15 %を超えると、チタン合金の水素過電圧が著しく小さくなつて水素発生が起つり易くなり、耐水素吸収性が低下する。このためFe含有量は0. 15 %以下、より好ましくは0. 10 %以下にすることが望ましい。

Mo、Ni、Nb、Mnも耐水素吸収性を害する元素であり、それぞれ、Moは0. 10 % 未満、Niは0. 20 % 未満、Nbは1. 0 % 未満、Mnは1. 0 % 未満に抑えるべきである。

本発明に係るチタン合金材の他の好適な態様としては、例えば図2に示す如く、Ti-Al合金からなるバルク部1の表面に、厚さ1. 0 ~ 100 nm程度の酸化皮膜2が形成されたものを挙げができる。前述した化学成分を満たすチタン合金材において、その表面に厚さ1. 0 ~ 100 nmの酸化皮膜を形成すると、当該酸化皮膜の水素に対する拡散障壁作用と母材合金の水素拡散抑制作用とが相俟つて、非常に優れた耐水素吸収性が得られる。

酸化皮膜の厚さが1. 0 mmに満たない場合は、水素に対する拡散障壁としての作用が小さいため、水素吸収抑制に対する上記の様な相乗的効果が發揮され難くなる。一方、酸化皮膜厚さが100 nmを超えて過度に厚くなると、特に加工時に酸化皮膜の部分的割れや剥離が起つり易くなり、割れや剥離部分から水素が侵入し易くなつて、水素吸収抑制効果が低下する。この様な理由から、チタン合金部材の表面に形成される酸化皮膜の膜厚は1. 0 ~ 100 nmが好ましい。

前記酸化皮膜の形成法としては、例えば、大気雰囲気、あるいは酸素分圧を適宜調整した雰囲気で、Ti-Al合金材を加熱酸化する方法が例示される。加熱時の温度や雰囲気中の酸素分圧などを適宜調整することにより、膜厚を制御することができる。また、りん酸水溶液などの電解液中で陽極酸化を行うことによっても酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化を行う際には、印加電圧や電解液温度などを調整することにより、陽極酸化皮膜の膜厚を制御することができる。もっとも、酸化皮膜の形成法はこれらの場合に限定されるものではない。

本発明のチタン合金材は、通常、鋳塊を必要に応じて鍛造、焼鈍した後、熱間圧延し、得られる熱延板を必要により焼鈍してから脱スケールし、更に所定厚さまで冷間圧延した後、得られる冷延板を焼鈍することによって製造されるが、該冷延板の焼鈍過程で、焼鈍と同時に加熱酸化を行ってもよい。

本発明でチタン合金材の表面に形成される酸化皮膜の厚さは、以下の方法によって決定する。即ち、オージェ電子分光法（AES）により表面から深さ方向にスパッタリングしながら酸素の分析を行い、酸素濃度の最大値が半分になった時点の深さを任意の5カ所で測定し、それらの平均値を酸化皮膜の厚さ（平均膜厚）とする。

本発明者らの知見によると、上記酸化皮膜の一部あるいは全部を結晶質とすれば、チタン合金の耐水素吸収性が著しく向上することが確認された。即ち、大気中で自然に形成される表面酸化皮膜の結晶性は低く、非晶質部分が多いのに対し、前述の手法で形成した酸化皮膜は、バルク部を構成するTi-Al合金の表面に、アナターゼ（Anatase）型、ルチル（Rutile）型、ブルッカイト（Brookite）型など結晶質酸化皮膜となる。この様な結晶質酸化皮膜の形成によって酸化皮膜は一層緻密とな

り、水素に対する拡散障壁としての作用が強化され、水素吸収をより効果的に抑制する。この様な作用は、酸化皮膜中の結晶質酸化物がいずれの結晶構造であっても発揮されるが、正方晶であるアナターゼ型やルチル型にくらべて、斜方晶であるブルッカイト型がより好ましい。

上記の様な耐水素吸収性の向上効果は、表面酸化皮膜の50%以上が結晶質である場合に顕著に現れる。この様な結晶質部分の割合は、本発明では以下のようにして決定される。まず、表面に対して垂直方向に試料を切断し、更にイオンミリング等によって薄膜サンプルを作製し、酸化皮膜の膜厚に応じて100~150万倍で電子線回折を行う。このときの各結晶の回折ピークで結像させて、断面から見た酸化皮膜の結晶質部分と非晶質部分とを区別し、写真上で結晶質部分の面積率を求める。この様な電子線回折を任意の10倍の薄膜サンプルについて行い、結晶質部分の面積率の平均値を求める。結晶構造も、同様の電子線回折によって同定することができる。

前記酸化皮膜の結晶性については、例えば、加熱酸化処理時の温度や酸素分圧、あるいは陽極酸化処理時の印加電圧や電解液温度などを調整することにより任意に制御できる。もっとも、酸化皮膜の結晶化については、これらの手法に限定されるものではない。

本発明に係るチタン合金材の他の好ましい態様として、図3に示す如く、Ti-Al合金からなるバルク部1と、酸化皮膜2との間に、Al濃度がバルク部のAl濃度に比べて0.3%以上高く、且つそのAl濃度が0.8~25%であるAl濃縮層3が形成されたものが挙げられる。なお、上記酸化皮膜2は必ずしも必要ではなく、バルク部1の上にAl濃縮層3のみを一体的に形成するだけでも、Ti-Al合金のみからなるバルク材に比べると、

優れた耐水素吸収効果を得ることができる。

上記の様に本発明では、チタンに適量のA 1を添加することにより、水素拡散が抑制されて耐水素吸収性が向上するが、反面、先にも述べた様にA 1を添加すると冷間加工性が低下する。そこで、表層部のA 1含有量のみを増大させれば、冷間加工性を害することなく水素吸収抑制作用を向上させることができ、更に、極薄い酸化皮膜との相乗作用により耐水素吸収性を飛躍的に向上させることができる。

前述した如く、Ti - A 1合金材のバルク部のA 1濃度が0.5%以上であれば、高い水素拡散障壁作用が発揮されて優れた水素吸収抑制効果が発揮されるが、上記A 1濃縮層のA 1濃度をバルク部のそれより0.3%以上高くすれば、水素吸収抑制作用をより一層向上させることができる。

A 1濃縮層におけるA 1含有量の下限は、バルク部のA 1含有量の下限とバルク部のA 1量との最小差から、約0.8%となる。但し、A 1濃縮層中のA 1含有量が25%を超えると、Ti - A 1を基とする非常に脆弱な γ 相が生成し、加工時に表面層（A 1濃縮層および酸化皮膜）が割れや剥離を起こし易くなる。そして、該表面層の割れや剥離発生部から水素の侵入が起こるため、水素拡散障壁作用が発揮されなくなる。このため、A 1濃縮層中のA 1含有量は25%以下に抑えることが望ましい。更には、 ϵ 相を生じない成分範囲である16%以下が好ましく、より好ましいのは、 α 2相（Ti₂A 1）を生じない成分範囲である6%以下である。

A 1濃縮層の厚さについては、0.10μm以上になると、A 1濃縮層がない場合（バルク部のみ）に比べて水素吸収抑制効果は顕著に向上する。しかし、その厚さが30μmを超えて厚くなり過ぎると、加工時にA 1濃縮層が剥離し易くなり、水素吸収

抑制効果が劣化する。このため、A 1 濃縮層の厚さは 0.10 ~ 30 μm の範囲が望ましい。

ところで、Ti の様な高融点金属に A 1 の様な低融点金属を添加した合金を加熱処理した場合、表層部での低融点金属の拡散によって濃度が変動することがある。こうした現象は、高融点金属と低融点金属との蒸気圧の差によって生じるものであり、表面酸化皮膜を除去した状態であれば、低融点金属の表面濃度は低下し、他方、表面酸化皮膜が形成された状態であれば表面濃度は増加する。従って A 1 濃縮層については、前述した如く加熱酸化処理時の温度や酸素分圧を調整することにより、当該 A 1 濃縮層の A 1 濃度や厚さを任意に制御することができる。また陽極酸化処理を行う場合は、印加電圧や電解液温度を調整することによっても、同様に A 1 濃縮層の A 1 濃度や厚さを任意に制御することができる。ただし、A 1 濃縮層の形成については、これらの手法に限定されるものではない。

上記 A 1 濃縮層の A 1 濃度（平均濃度）と厚さは、オージェ電子分光法を採用し、表面から深さ方向にスパッタリングしながら A 1 の元素分析を行うことによって測定できる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。尚、下記において「%」とあるのは、特記しない限り「mass %」を意味する。

実施例 1（定電流電解による耐水素吸収性の評価）

J I S 1種（A S T M G r . 1相当）の純Tiと、Al、Feなどの各種純金属を原料として使用し、真空アーク溶解炉で表1に示す各種チタン合金を溶製し、铸塊（約500g）を製造した。各铸塊は調質焼鈍（1000°C×2時間）を行った後、熱間圧延（800～900°C）により厚さ4.2mmの板状片に加工した。次いで、酸洗によりスケールを除去した後、圧下率75%で板厚1.0mmまで冷間圧延し、該冷間圧延時の耳割れ発生状況によって各試験片の冷間加工性を評価した。

その後、真空焼鈍（800°C×1時間）を施した各板状片から、大きさ10mm×10mmの試験片の切り出し、湿式研磨（エメリー紙#1200）を行った直後の各試験片に、0.1モル/LのH₂SO₄水溶液（80°C大気開放）中で定電流陰極電解を行い、吸収された水素量を測定した。この時の電流密度は-1mA/cm²、電解時間は240時間とし、吸収された水素量は溶融法によって測定した。この実験で得た冷間加工性と水素吸収性の評価結果を表1に併せて示す。

試験

| 試料No. | 化学成分 (mass%) | | | | | | 冷間加工性 | 吸収水素量 *1 | 備考 |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|-------|-------------|-------|
| | Al | Fe | Mo | Ni | Nb | Mn | | | |
| 1 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.01 | bal. | ○ | × |
| 2 | 0.48 | 0.08 | 0.10 | 0.07 | 0.08 | 0.03 | bal. | ○ | × |
| 3 | 0.51 | 0.18 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | ○ | △ |
| 4 | 1.02 | 0.08 | 0.08 | 0.25 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | ○ |
| 5 | 2.46 | 0.07 | 0.11 | 0.23 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | ○ |
| 6 | 2.77 | 0.08 | 0.06 | 0.21 | 0.06 | 0.02 | bal. | ○ | ○ |
| 7 | 3.05 | 0.19 | 0.12 | 0.15 | 0.08 | 0.04 | bal. | × | (未測定) |
| 8 | 0.55 | 0.07 | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.02 | bal. | ○ | ○ |
| 9 | 1.05 | 0.07 | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.03 | bal. | ○ | ○ |
| 10 | 2.48 | 0.07 | 0.06 | 0.16 | 0.10 | 0.03 | bal. | ○ | ○ |
| 11 | 2.80 | 0.07 | 0.06 | 0.16 | 0.10 | 0.03 | bal. | ○ | ○ |
| 12 | 3.07 | 0.08 | 0.06 | 0.15 | 0.08 | 0.03 | bal. | × | (未測定) |

(注) *1 冷間加工性 ○: 耳割れ発生なし、○: 長さ1mm未満の耳割れ発生、
×: 長さ1mm以上の耳割れ発生

*2 水素吸収量

○○: 100ppm未満、○: 100～499ppm、
△: 500～999ppm、×: 1000ppm以上

表1より、本発明の実施例に相当する試料は、原料として用いたJIS1種の純Tiである試料No.1に比して総じて優れた冷間加工性と耐水素吸収特性を示している。特にAl含量が1.0%以上で、不純物元素量が所定値以下に低減された試料No.9～11（実施例）では、耐水素吸収性の改善が著しい。

実施例2（塩酸浸漬による耐水素吸収性の評価）

水素吸収が起こり易く腐食性の厳しい環境の代表として塩酸を取り上げ、浸漬腐食試験を行った。

前記実施例1と同様の方法で、下記表2に示す各種チタン合金の試験片を作製した。ただし、本実施例に用いた試験片には、真空焼鈍の後、更に1v/o 1%りん酸水溶液中で陽極酸化処理を施した。この時の印加電圧は1～50V、電解液温度は20～50℃の範囲で適宜変化させ、バルク材の表面に形成される酸化皮膜の厚さと結晶性を調整した。酸化皮膜の厚さは、前記と同様にオージェ電子分光法で測定し、結晶質部分の割合（結晶性）と結晶構造は電子線回折によって求めた。

塩酸浸漬試験は、0.1モル/L-HCl水溶液（沸騰）中で行い、浸漬時間は10日間とした。浸漬試験前後の重量変化よって腐食速度を求めると共に、吸収された水素量を溶融法で測定した。また、各試験片について前記と同様にして冷間加工性も評価した。

冷間加工性、酸化皮膜の膜厚等および吸収水素量の測定結果を表2に示す。なお、腐食速度はいずれの試料についても0.01mm/y以下であった。

2

| 試料No. | 化学成分 (mass%) | | | | | | 冷間加工性 | | | 表面酸化皮膜 | | | 吸収水素量 | | | 備考 |
|-------|--------------|------|------|------|------|------|-------|----|----------|----------|----|-----|-------|---|---|-----|
| | Al | Fe | Mo | Ni | Nb | Mn | Ti | *1 | 膜厚 mm | 結晶質 % | *2 | *3 | A | X | △ | |
| 21 | 0.02 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.02 | bal. | ○ | 0.9 | 6.9 | A | | | | | 比較例 |
| 22 | 0.51 | 0.18 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | ○ | 1.2 | 7.9 | A | ○ | | | | 実施例 |
| 23 | 0.51 | 0.18 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | ○ | 98 | 10.4 | B | ○ | | | | " |
| 24 | 2.08 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 1.01 | bal. | ○ | 1.1 | 10.4 | B | ○ | | | | " |
| 25 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 25 | 12.0 | B | ○ | | | | " |
| 26 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 100 | 30.2 | B | ○ | | | | " |
| 27 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 12 | 12.5 | B | ○ | | | | " |
| 28 | 2.46 | 0.07 | 0.11 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | 99 | 45.8 | B | ○ | | | | " |
| 29 | 2.77 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | ○ | 11 | 50.2 | A | ○ | | | | " |
| 30 | 0.51 | 0.18 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | ○ | | | | | | | | " |
| 31 | 2.08 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 1.01 | bal. | ○ | 1.2 | 50.1 | B | ○○○ | | | | " |
| 32 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 50.6 | 75.0 | B | ○○○ | | | | " |
| 33 | 1.52 | 0.07 | 0.11 | 0.23 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | 20.1 | 89.9 | B | ○○○ | | | | " |
| 34 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 1.0 | 70.3 | B | ○○○ | | | | " |
| 35 | 1.02 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | ○ | 95 | 52.3 | B | ○○○ | | | | " |
| 36 | 1.52 | 0.07 | 0.11 | 0.23 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | 30 | 99.1 | B | ○○○ | | | | " |
| 37 | 2.46 | 0.07 | 0.11 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | 1.2 | 96.5 | B | ○○○ | | | | " |
| 38 | 2.77 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | ○ | 93 | 96.5 | B | ○○○ | | | | " |
| 39 | 2.46 | 0.07 | 0.11 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | bal. | ○ | 105 | 95.5 | B | △ | | | | " |

(注) *1 冷間加工性

◎：耳割れ発生なし、○：長さ1mm未満の耳割れ発生

*2 結晶構造

R：ルチル型、A：アナターゼ型、B：ブルッカイト型

*3 水素吸収量

○○○：50ppm、○○：50～99ppm、○：100～499ppm、△：500～999ppm、X：1000ppm以上

表2より、本発明の規定要件を満たす実施例の試料は、原料として用いたJ I S 1種の試料No. 21（純Ti）と同等の冷間加工性および耐食性を有しており、且つ純Tiよりも優れた耐水素吸収特性を有していることが分る。特に、A1含有量が1.0%以上で酸化皮膜の膜厚が1.0nm以上、結晶質が50%以上である試料No. 31～38の実施例は、非常に優れた耐水素吸収性を示している。もっともNo. 39では、酸化皮膜はほぼ結晶質であるにもかかわらず、その厚さが100nm超であるため、耐水素吸収性が劣化している。

実施例3（鋼材と接触した状態での耐水素吸収性の評価）

前記実施例2と同様の方法で試験片を作成した。ただし、本実施例に用いた試験片には、陽極酸化処理の後に大気酸化処理を施した。この時の酸化温度および処理時間を調整することにより、表面酸化皮膜の膜厚や結晶性、A1濃縮層のA1量と厚さを調整した。

酸化皮膜の厚さと結晶性は、前記実施例2と同様にオージェ電子分光法および電子線回折により求めた。また、オージェ電子分光法により各試験片の表面から深さ方向のA1濃度分布を測定し、A1濃縮層の平均A1濃度と厚さを求めた。

板状片から大きさ30mm×30mmの試験片を切り出し、その中心に直径5mmの穴を開けて、同形状の炭素鋼（J I S S P C C）と張り合わせ、チタン製のボルト・ナットで締め付けた状態で腐食溶液中に浸漬した。用いた腐食溶液は3%のNaCl水溶液（沸騰）であり、浸漬時間は2ヶ月間とした。試験後の吸収水素量を溶融法によって測定し、結果を表3に併せて示した。

なお、前記実施例1および2と同様にして冷間加工性も評価したが、いずれの試料にも冷間加工時の耳割れは認められなかつた。

附 3

| 試料 No. | 化学成分 (mass%) | | | | | | 表面酸化皮膜 | | | A1 濃縮層 | | 吸收水素量 | | 備考 |
|-----------|--------------|------|------|------|------|------|--------|----------|----------|----------|-------------|-------------|------|-----|
| | Al | Fe | Mo | Ni | Nb | Mn | Ti | 膜厚 nm | 結晶質 % | 構造 *1 | A1 mass% | 厚さ μ | *2 | |
| 41 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.07 | 0.02 | 0.01 | bal. | 5.0 | 8.3 | R | — | — | X | 比較例 |
| 42 | 0.50 | 0.17 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | bal. | 0.9 | 10.2 | R | (0.50) | — | △ | 実施例 |
| 43 | 2.98 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | 0.8 | 25.3 | B | (0.51) | — | △ | " |
| 44 | 2.08 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 1.01 | bal. | 1.2 | 20.5 | B | (2.08) | — | ○ | " |
| 45 | 1.50 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.02 | bal. | 13 | 50.2 | B | (1.50) | — | ○○ | " |
| 46 | 0.51 | 0.08 | 0.08 | 0.22 | 0.07 | 0.02 | bal. | 5.4 | 9.8 | R | 0.82 | 0.09 | ○○○ | " |
| 47 | 0.51 | 0.07 | 0.05 | 0.15 | 0.06 | 0.02 | bal. | 10 | 30.2 | R | 0.81 | 0.08 | ○○○ | " |
| 48 | 0.52 | 0.07 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.01 | bal. | 1.5 | 50.1 | R | 0.82 | 0.09 | ○○○ | " |
| 49 | 2.85 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | 20.3 | 50.5 | B | 5.92 | 0.09 | ○○○ | " |
| 50 | 0.51 | 0.19 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | bal. | 11 | 10.7 | R | 1.31 | 0.10 | ○○○○ | " |
| 51 | 0.52 | 0.10 | 0.08 | 0.15 | 0.08 | 0.02 | bal. | 50.6 | 10.5 | R | 1.22 | 0.11 | ○○○○ | " |
| 52 | 1.56 | 0.11 | 0.11 | 0.10 | 0.06 | 0.01 | bal. | 12 | 9.9 | B | 2.97 | 0.10 | ○○○○ | " |
| 53 | 2.98 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | 20.3 | 11.2 | B | 5.92 | 0.12 | ○○○○ | " |
| 54 | 2.98 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | 10 | 20.6 | B | 3.45 | 29.9 | ○○○○ | " |
| 55 | 0.50 | 0.18 | 0.08 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | bal. | 95 | 50.3 | R | 1.39 | 0.23 | ○○○○ | " |
| 56 | 0.52 | 0.07 | 0.08 | 0.14 | 0.04 | 0.01 | bal. | 30 | 99.1 | R | 0.82 | 1.5 | ○○○○ | " |
| 57 | 1.49 | 0.08 | 0.09 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | bal. | 1.2 | 96.5 | R | 2.33 | 0.15 | ○○○○ | " |
| 58 | 2.81 | 0.08 | 0.06 | 0.13 | 0.06 | 0.02 | bal. | 8.6 | 75.1 | B | 4.92 | 3.3 | ○○○○ | " |
| 59 | 2.98 | 0.08 | 0.09 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | bal. | 99 | 95.5 | B | 3.58 | 30 | ○○○○ | " |

(注)

*1 結晶構造 R : ブルッカイト型
 *2 水素吸収量 ○○○○ : 10ppm未満、○○○ : 10~49ppm、○○ : 50~99ppm、○ : 100~499ppm、△ : 500~999ppm、△ : 1000ppm以上

R : ブルッカイト型、A : アナターゼ型、B : プルタニット型

表3からも明らかな様に、A1濃縮層が形成された実施例N○.46～59、特にその層厚が0.10μm以上のN○.50～59では、表面に形成された酸化皮膜の結晶質の割合にかかわらず、極めて優れた耐水素吸収性を有していることが分る

産業上の利用可能性

本発明のチタン合金材は、Ti-A1合金からなるバルク材そのもの、あるいは同合金からなるバルク部の上に形成された酸化皮膜、A1濃縮層あるいはA1濃縮層と酸化皮膜が高い水素拡散抵抗として作用するので、卓越した耐水素吸収性を示す。しかもこのTi-A1合金は、純Tiと同等の冷間加工性を有しているので、様々な形状への加工も容易である。耐食性も純Tiと同等であるから、炭素鋼やステンレス鋼に比べて耐食性も良好である。従って本発明のチタン合金材は、水素吸収を起こし易く腐食性の厳しい環境に曝される構造部材の素材として好適である。具体的には、酸溶液、アンモニア、硫化水素ガス、水素ガス、炭酸ガスなどを用いる各種化学プラント、海水淡水化プラント、給水加熱器、復水器などの熱交換器管や各種配管などの素材として好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 水素吸収環境下で用いられる構造部材の素材として用いられるチタン合金材であって、A1 : 0.50 ~ 3.0% (mass %、以下、化学組成の場合は同じ)、残部Tiおよび不可避的不純物からなるTi-A1合金によって形成された耐水素吸収性に優れたチタン合金材。

2. 不純物として含まれるFe、Mo、Ni、NbおよびMnの各含有量が、Fe : 0.15%以下、Mo : 0.10%未満、Ni : 0.20%未満、Nb : 1.0%未満、Mn : 1.0%未満に抑えられた請求項1に記載のチタン合金材。

3. 請求項1に記載した化学組成を有するTi-A1合金によって構成されたバルク部と、その上に被覆された酸化皮膜とを有し、前記酸化皮膜の厚さが1.0~100nmであるチタン合金材。

4. 前記酸化皮膜は、その50%以上が結晶質酸化物である請求項3に記載のチタン合金材。

5. 前記バルク部と前記酸化皮膜との間に、A1濃度がバルク部のA1濃度より0.3%以上高く、かつA1濃度が0.8~2.5%であるA1濃縮層が形成されている請求項3に記載のチタン合金材。

6. 請求項1に記載された化学成分を満たすTi-A1合金によって形成されたバルク部の上に、A1濃度がバルク部のA1濃度より0.3%以上高く、かつA1濃度が0.8~2.5%であるA1濃縮層が形成されたチタン合金材。

7. 前記A1濃縮層は、その厚さが0.10~30μmである請求項5に記載のチタン合金材。

8. 請求項1に記載されたチタン合金材であって、鉄鋼材と接触した状態で用いられるチタン合金材。

図 1

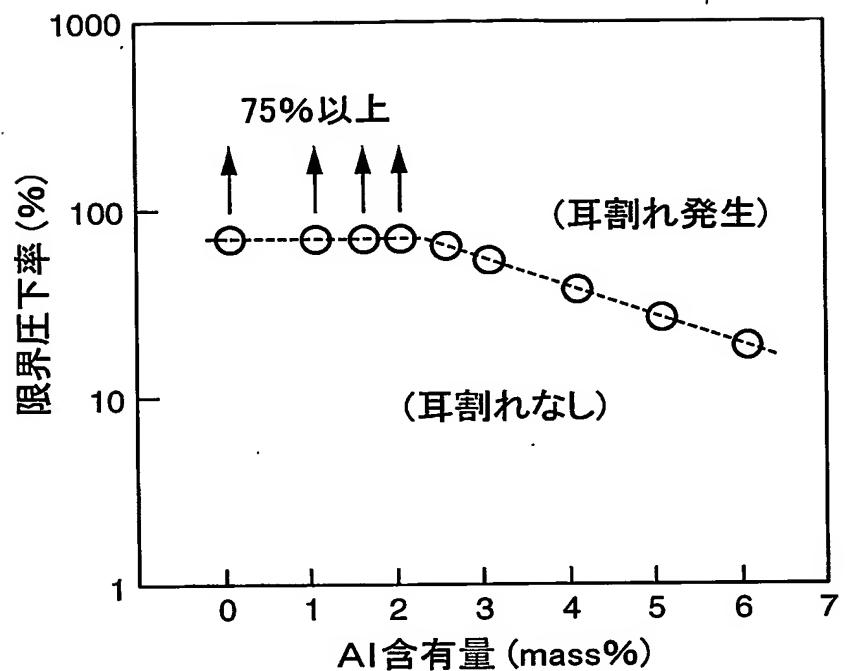


図 2

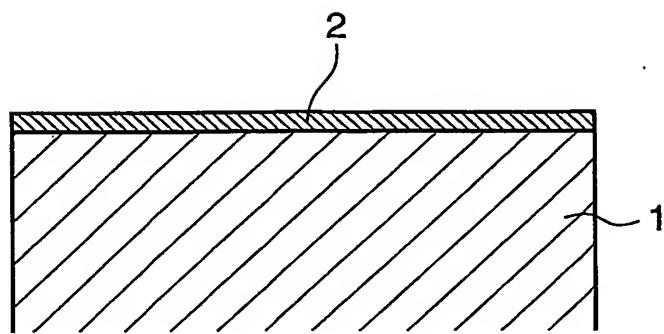
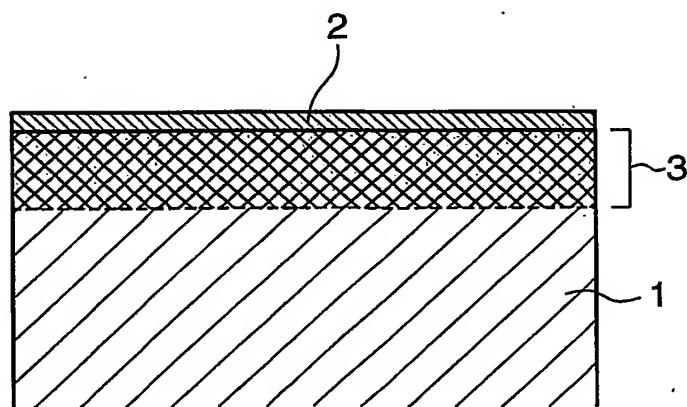


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C22C14/00, C23C22/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C22C1/00-49/14, C23C22/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP 7-27884 A (Kobe Steel, Ltd.), 31 January, 1995 (31.01.95), Claims; table 1 (Family: none) | 1, 2, 8 3-7 |
| X Y | JP 4-143235 A (NKK Corp.), 18 May, 1992 (18.05.92), Page 1, lower left column, line 1 to lower right column, line 8; table 1-2 (Family: none) | 1, 2, 8 3, 4 |
| Y | JP 6-173083 A (Nippon Steel Corp.), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims; Par. No. [0006] (Family: none) | 3, 4 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2003 (03.03.03)Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | EP 1126139 A2 (Kobe Steel, Ltd.), 22 August, 2001 (22.08.01), Claims; tables 1, 2 & JP 2001-234266 A | 1, 2, 8 3, 4 |
| Y | | |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C 17 C 22C14/00, C 23C22/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C 17 C 22C1/00-49/14, C 23C22/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | J P 7-27884 A (株式会社神戸製鋼所) | 1, 2, 8 |
| A | 1995. 01. 31, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし) | 3-7 |
| X | J P 4-143235 A (日本钢管株式会社) | 1, 2, 8 |
| Y | 1992. 05. 18, 第1頁左下欄1行-同頁右下欄8行, 第1表2 (ファミリーなし) | 3, 4 |
| Y | J P 6-173083 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 06. 21, 特許請求の範囲, 【0006】 (ファミリーなし) | 3, 4 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

印

4K 9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | E P 1 1 2 6 1 3 9 A 2 (株式会社神戸製鋼所) 2 0 0 1. 0 8. 2 2, 請求の範囲, 表 1, 表 2 | 1, 2, 8 |
| Y | & J P 2 0 0 1 - 2 3 4 2 6 6 A | 3, 4 |